

*Ehrenreich H. // Acta Physica polonica, 1988. – A73. – P. 933–941. 8. Мельничук С.В., Михайлевський Я.М., Раренко І.М., Юрійчук І.М. // Наук. вісн. Чернівецького університету. 1998. – 29. С.39–41. 9. Su-Huai Wei, Zunger A. // Phys. Rev. B., 1987. – 35. – P. 2340–2357. 10. Taniguchi M., Mimura K., Sato H., Harada J., Miyazaki K., Namatame H., Ueda Y. // Phys. Rev. B., 1995. – 51. – P. 6932–6939. 11. Ohata K., Taketa H., Huzinaga S. // J. Phys. Jap., 1966. – 21. – P. 2306–2319. 12. Мельничук С.В., Михайлевський Я.М., Савчук А.И., Трифоненко Д.Н. // ФТТ, 1997. – 39. – С. 344–347.*

УДК 537.311.322

**С.В. Сиротюк, Ю.Є. Кинаш, С.Н.Краєвський**  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра напівпровідникової електроніки

## **ЕЛЕКТРОННА ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$**

**S.V.Syrotyuk, Yu.E.Kynash, and S.N.Kraevskiy**  
 National University “Lviv Polytechnic”, department of Electrophysics

## **ELECTRON ENERGY STRUCTURE OF THE $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ SOLID SOLUTIONS**

© Сиротюк С.В., Кинаш Ю.Є., Краєвський С.Н., 2001

Розраховано електронні енергетичні спектри Si, Ge і твердих розчинів  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  у наближенні функціонала локальної електронної густини. Матриця гамільтоніана обчислювалась у змішаному базисі, який включає функції Блоха глибоких електронів та плоскі хвилі. Отримані зонні енергії Si і Ge краще узгоджуються з експериментом, ніж розраховані за методом атомних апіорних псевдопотенціалів. Виявлено, що в околі концентрації Si  $x=0,25$  зонні енергії електронів провідності у долинах  $L_{1c}$  та  $X_{1c}$  відрізняються тільки на соті частки eВ, тобто отримується багатодолинний напівпровідник, у якому ширина забороненої зони менша від аналогічної у чистому Si, але більша від такої у чистому Ge.

The electronic energy bands of Si, Ge and solid solutions  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  have been evaluated by means of the local electronic density functional approximation. The Hamiltonian matrix has been calculated on mixed basis including the core Bloch states and plane waves. The band energies in Si and Ge obtained here are in better agreement with experiment than ones calculated within the atomic norm-conserving ab initio pseudopotential approach. We found that in the vicinity of Si concentration  $x=0.25$  the band energies of conduction electrons at  $L_{1c}$  and  $X_{1c}$  differs each other by  $10^{-2}$  eV, and therefore we deal with multivalley semiconductor, in which the band gap is less than in pure Si and greater than in pure Ge.

**Вступ.** Тверді розчини  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  є перспективними для виготовлення біполярних інтегральних схем на гетеропереходах. Тому дослідження їхніх фізичних властивостей проводиться сьогодні як для масивних, так і для плівкових зразків [1]. Ниткоподібні кристали

$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  легуються різними домішками (В, Р, As, Au та ін.) [2] з метою пошуку ефективних чутливих елементів сенсорів, зокрема тензоперетворювачів.

Сьогодні тверді розчини досліджуються за допомогою модельних напівемпіричних псевдопотенціалів [3] у наближенні віртуального кристала (VCA). Априорні розрахунки їхньої електронної структури поки що є рідкісними [4].

Метою цієї роботи є априорний розрахунок залежності параметрів електронної енергетичної структури твердих розчинів  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  від концентрації  $x$ . Він виконаний без використання експериментальних даних у змішаному базисі, що складається з функцій Блоха і плоских хвиль [5–7].

**Матриця гамільтоніана у змішаному базисі та результати електронного енергетичного спектра.** Раніше ми запропонували змішаний базис, який включає функції Блоха серцевини атома і плоскі хвилі (ФБПХ). Результати, отримані нами для алмаза [5], AlP [6] і GaP [7], виявились істотно кращими від аналогічних, знайдених у традиційних підходах LDA, хоч формально ми не виходили за рамки наближення локальної електронної густини (LDA). Далі коротко викладемо суть методу ФБПХ.

Розглянемо рівняння Шредінгера

$$(T + V(\mathbf{r}))\Psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}\alpha} \Psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

у якому  $T = -\nabla^2/2$  – оператор кінетичної енергії;  $V$  – потенціал, який діє на електрон у кристалі;  $\Psi$  – власний вектор, а  $E$  – власне значення енергії в точці  $\mathbf{k}$  зони Бріллюена в енергетичній зоні номер  $\alpha$ . Хвильову функцію електрона в кристалі шукаємо у змішаному базисі

$$\Psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_t \sum_{\mathbf{d}} a_{\mathbf{k}\mathbf{d},\alpha} |\mathbf{k}\mathbf{t}\mathbf{d}\rangle + \sum_{\mathbf{G}} a_{\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle, \quad (2)$$

де  $a$  – варіаційні коефіцієнти розкладу за блохівськими станами серцевини,

$$|\mathbf{k}\mathbf{t}\mathbf{d}\rangle = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{D}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{d} + \mathbf{D})} \varphi_t(\mathbf{r} - \mathbf{d} - \mathbf{D}) \quad (3)$$

та плоскими хвилями

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \Omega^{-1/2} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}). \quad (4)$$

Тут  $t = \{nlm\}$  – квантові числа станів серцевини;  $\mathbf{d}$  – координати атома в елементарній комірці;  $\mathbf{G}$  – вектор оберненої ґратки;  $N$  – число елементарних комірок у кристалі;  $\mathbf{D}$  – вектори ґратки Браве;  $\varphi$  – хвильові функції електронів серцевини атома [8];  $\Omega$  – об'єм кристала.

Підставивши (2) в (1), отримаємо систему лінійних рівнянь блокової форми [6, 7]

$$\begin{pmatrix} H_{\mathbf{k}\mathbf{d},\mathbf{k}'\mathbf{d}'} - ES_{\mathbf{k}\mathbf{d},\mathbf{k}'\mathbf{d}'} & H_{\mathbf{k}\mathbf{d},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} - ES_{\mathbf{k}\mathbf{d},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} \\ H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}'\mathbf{d}'} - ES_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}'\mathbf{d}'} & H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} - E\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}\mathbf{d},\alpha} \\ a_{\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \end{pmatrix} = 0, \quad (5)$$

у якій  $H$  – матриця гамільтоніана, а  $S$  – матриця перекривання у змішаному базисі.

Елементи матриць  $H$  і  $S$  розраховувались за допомогою декартових гауссіанів аналітично.

Найбільшою проблемою змішаного базису є розрахунок матриці гамільтоніана  $\langle \beta | H | \beta' \rangle$  на станах серцевини  $\beta \equiv |\mathbf{k}\mathbf{t}\mathbf{d}\rangle$ . Ми вважаємо, що вони є власними функціями гамільтоніана кристала, і тому  $\langle \beta | H | \beta' \rangle = E_{\beta} \delta_{\beta\beta'}$ . Це істотно скорочує обсяг розрахунків. Інтеграл перекривання між хвильовими функціями серцевини є малими

величинами  $\sim 10^{-6}$ . Отже, у блохівському блоці гамільтоніана необхідно розрахувати тільки кілька діагональних матричних елементів. Не можна покладати  $E\beta = E\beta^{\text{HF}}$  атомними рівнями енергії, оскільки це призводить до сильного розбалансування матриці гамільтоніана, і в результаті спектр  $E_{\alpha}(\mathbf{k})$  виходить дуже спотвореним.

Переходимо до розрахунку матриці перекривання  $S$  у системі рівнянь (5). У блоці Bloch-Bloch (BB)

$$S_{\mathbf{k}t\mathbf{d},\mathbf{k}'t'\mathbf{d}'} \equiv \langle \mathbf{k}t\mathbf{d} | \mathbf{k}'t'\mathbf{d}' \rangle = e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{d}-\mathbf{d}')} \sum_{\mathbf{D}'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{D}'} \int \varphi_t^*(\mathbf{r}-\mathbf{d}) \varphi_{t'}(\mathbf{r}-\mathbf{d}'-\mathbf{D}') d\mathbf{r}. \quad (6)$$

Хвильові функції у формі декартових гауссіанів [8]

$$\varphi_{nem}(\mathbf{r}-\mathbf{A}) = \sum_i c_i N_i (x-A_x)^l (y-A_y)^m (z-A_z)^n \exp(-\alpha_i(\mathbf{r}-\mathbf{A})^2) \quad (7)$$

підставлені у (6), дають можливість отримати аналітичний вираз [9–11]:

$$\int \varphi_t^*(\mathbf{r}-\mathbf{d}) \varphi_{t'}(\mathbf{r}-\mathbf{d}'-\mathbf{D}') d\mathbf{r} = \sum_i \sum_j c_i c_j N_i N_j \exp\left(-\frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_i + \alpha_j} (\mathbf{D}'+\mathbf{d}'-\mathbf{d})^2\right) \times \quad (8)$$

$$S_{l_1, l_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_x, d_x' + D_x') \times S_{m_1, m_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_y, d_y' + D_y') \times S_{n_1, n_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_z, d_z' + D_z'),$$

$$\text{де } S_{l_1, l_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_x, d_x' + D_x') = \sum_{r_1} \binom{n_1}{r_1} (F_x - d_x)^{l_1 - r_1} \sum_{r_2} \binom{n_2}{r_2} (F_x - d_x' - d_x)^{l_2 - r_2} \times Q_{r_1 + r_2}(\alpha_i + \alpha_j) \quad (8a)$$

$$F_x = \frac{\alpha_i d_x + \alpha_j (d_x' + D_x')}{\alpha_i + \alpha_j}, \quad (8b)$$

$$Q_n(\alpha) = M_n \alpha^{-(n+1)/2}, \quad M_n = \begin{cases} 0, n - \text{нечетне} , \\ \frac{(n-1)!!}{2^{n/2}}, n - \text{парне} , \\ 1, n = 0. \end{cases} \quad (8b)$$

У блоці стани Блоха – плоскі хвилі (B – PW):

$$S_{\mathbf{k}\mathbf{d},\mathbf{k}+\mathbf{G}} \equiv \langle \mathbf{k}\mathbf{d} | \mathbf{k}+\mathbf{G} \rangle = \frac{e^{i\mathbf{G}\mathbf{d}}}{\sqrt{\Omega_c}} \sum_i c_i N_i \cdot I_l(\alpha_i, k_x + G_x) \times I_m(\alpha_i, k_y + G_y) \times I_n(\alpha_i, k_z + G_z), \quad (9)$$

$$\text{де } I_l(\alpha, p) = (i)^l \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\alpha}}\right)^l H_l\left(\frac{p}{2\sqrt{\alpha}}\right) \exp(-p^2/(4\alpha)), \quad (9a)$$

а  $H_l(x)$  – поліноми Ерміта.

Розрахуємо далі матрицю гамільтоніан  $H = T + V$ . У блоці В-В матриця кінетичної енергії [10]:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}\mathbf{d} | (-\frac{1}{2}\nabla^2) | \mathbf{k}'\mathbf{d}' \rangle &= e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{d}-\mathbf{d}')} \sum_{\mathbf{D}'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{D}'} \int \varphi_t^*(\mathbf{r}-\mathbf{d}) (-\frac{1}{2}\nabla^2) \varphi_{t'}(\mathbf{r}-\mathbf{d}'-\mathbf{D}') d\mathbf{r} = \\ &e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{d}-\mathbf{d}')} \sum_{\mathbf{D}'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{D}'} \sum_i \sum_j c_i c_j N_i N_j \left\{ -\frac{1}{2} [T_{l_1, l_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_x, d_x' + D_x') \times \right. \\ &S_{m_1, m_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_y, d_y' + D_y') S_{n_1, n_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_z, d_z' + D_z') + \end{aligned}$$

$$S_{m_1, m_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_y, d_y' + D_y') S_{n_1, n_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_z, d_z' + D_z') + \quad (10)$$

$$S_{l_1, l_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_x, d_x' + D_x') T_{m_1, m_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_y, d_y' + D_y') S_{n_1, n_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_z, d_z' + D_z') +$$

$$S_{l_1, l_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_x, d_x' + D_x') S_{m_1, m_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_y, d_y' + D_y') T_{n_1, n_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_z, d_z' + D_z') \},$$

$$\text{де } T_{l_1, l_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_x, d_x' + D_x') = l_2(l_2 - 1) S_{l_1, l_2 - 2}(\alpha_i, \alpha_j, d_x, d_x' + D_x') - \quad (10a)$$

$$- 2 \cdot \alpha_j (2l_2 + 1) S_{l_1, l_2}(\alpha_i, \alpha_j, d_x, d_x' + D_x') + 4\alpha_j^2 S_{l_1, l_2 + 2}(\alpha_i, \alpha_j, d_x, d_x' + D_x').$$

У блоці В-РВ матриця кінетичної енергії:

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{d} | (-\frac{1}{2} \nabla^2) | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \frac{e^{i\mathbf{G}\mathbf{d}}}{\sqrt{\Omega_c}} \sum_i c_i N_i I_l(\alpha_i, \kappa_x + G_x) I_m(\alpha_i, \kappa_y + G_y) \times \quad (11)$$

$$I_n(\alpha_i, \kappa_z + G_z).$$

Потенціал, який діє на електрон у кристалі, зображуємо як суперпозицію одноузлових внесків

$$V(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{A}} v_{Si}(\mathbf{r} - \mathbf{A}) + \sum_{\mathbf{B}} v_{Ge}(\mathbf{r} - \mathbf{\tau} - \mathbf{B}), \quad (12)$$

атомний потенціал  $v$  має такі складові:

$$v(\mathbf{r}) = v_n(\mathbf{r}) + v_e(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (13)$$

Тут  $v_n$  – кулонівський притягальний потенціал ядра;  $v_e$  – кулонівський потенціал відштовхування електронами;  $v_{xc}$  – обмінно-кореляційний потенціал електронів.

Потенціал електронів розраховуємо за такою формулою

$$v_e(r) = \frac{1}{r} \int_0^2 4\pi \rho(r') r'^2 dr' + \int_r^\infty 4\pi \rho(r') r' dr', \quad (14)$$

$$\text{де } \rho(r) = \sum_{nl} \rho_{nl}(r) \quad (14a)$$

густина електронів, яка виражається через атомні хвильові функції [12,13]

$$\rho_{nl}(r) = \frac{Z_{nl}}{4\pi} \sum_i \sum_j C_{nl}(i) C_{nl}(j) N_l(i) N_l(j) r^{n_l(i) + n_l(j) - 2} \times e^{-(\xi_l(i) + \xi_l(j))r}, \quad (14b)$$

де  $Z_{nl}$  – число електронів в оболонці з квантовими числами  $(n, l)$ ;  $C_{nl}$ ,  $\xi_l$ ,  $n_l$  – параметри хвильових функцій [14],

$$N_l^{(i)} = ((2\xi_l(i))^{2n_l(i)+1} / (2n_l(i))!)^{1/2} \quad (14b)$$

множники нормування.

З формул (14) – (14b) отримаємо рівняння для потенціала [12, 13]

$$v_e^{(nl)}(\vec{r}) = Z_{nl} \sum_i \sum_j C_{nl}(i) C_{nl}(j) N_l(i) N_l(j) v_{ij}(r), \quad (15)$$

де

$$v_{ij}(r) \equiv v_{n_i + n_j}^{(r)} = \frac{P!}{\alpha_{ij}^{p+1}} \left( \frac{1 - e^{-\alpha_{ij}r}}{r} \right) + e^{-\alpha_{ij}r} \times (J_{p-1}(r, \alpha_{ij}) - r^{-1} (J_p(r, \alpha_{ij}) - \frac{P!}{\alpha_{ij}^{p+1}})), \quad (15a)$$

$$p = n_i + n_j, \alpha_{ij} = \xi_i + \xi_j, \int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = -e^{-\alpha x} J(x, \alpha), \quad (156)$$

Обмінно-кореляційний потенціал розраховуємо за формулами, параметризованими Пед'ю і Зангером [15].

Для прискорення розрахунків наблизимо  $v(r)$  (13) гауссіанами:

$$v(r) = \sum_{q=1}^{20} c_q N_q e^{-\beta_q r^2}. \quad (16)$$

Переходимо до розрахунку матричних елементів потенціалу кристала. У блоці ВВ матричний елемент потенціалу Ge між блохівськими станами Si

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{ktd} | \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{A}} c_q^{Ge} N_q^{Ge} e^{-\beta_q(\mathbf{r}-\mathbf{A})^2} | \mathbf{kt'd}' \rangle = & \sum_{\mathbf{A}} \sum_{\mathbf{q}} \sum_i \sum_j c_i^{Si} c_j^{Si} N_i^{Si} N_j^{Si} c_q^{Ge} N_q^{Ge} \times \\ & e^{\frac{S_{ij}^{Si} \beta_q^{Ge}}{S_{ij}^{Si} \beta_q^{Ge} (\mathbf{A}-\mathbf{d})^2}} K(\alpha_i^{Si}, \alpha_j^{Si}, \beta_q^{Ge}, d_x, A_x, l_1) \times K(\alpha_i^{Si}, \alpha_j^{Si}, \beta_q^{Ge}, d_y, A_y, m_1) \times \\ & K(\alpha_i^{Si}, \alpha_j^{Si}, \beta_q^{Ge}, d_z, A_z, n_1), \end{aligned} \quad (17)$$

де

$$\begin{aligned} K(\alpha_i, \alpha_j, \beta_q, d_x, A_x, l_1) = & \sum_{r_1=0}^{2l_1} \binom{2l_1}{r_1} (P_x - d_x)^{2l_1 - r_1} Q_{r_1}(\alpha_{ij}^{Si} + \beta_q^{Ge}), \\ \alpha_{ij}^{Si} = & \alpha_i^{Si} + \alpha_j^{Si}, \binom{l}{r} - \end{aligned} \quad (17a)$$

біноміальні коефіцієнти.

У блоці ВР матричний елемент потенціальної енергії Ge між функціями Блоха Si і плоскими хвилями

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{ktd} | \sum_{\mathbf{B}} v_{Ge}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau} - \mathbf{B}) | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = & \\ = \frac{1}{\sqrt{\Omega_c}} \sum_{\mathbf{B}} \sum_i \sum_q c_i^{Si} N_i^{Si} c_q^{Ge} N_q^{Ge} e^{-\frac{\alpha_i \beta_q}{\alpha_i + \beta_q} (\mathbf{B} + \boldsymbol{\tau} - \mathbf{d})^2} \times & \\ \left( \frac{\pi}{\alpha_i + \beta_q} \right)^{3/2} e^{-\frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{4(\alpha_i + \beta_q)}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{P}} \times L(\alpha_i, \beta_q, d_x, \tau_x, B_x, k_x, G_x, l_1) \times & \\ \times L(\alpha_i, \beta_q, d_y, \tau_y, B_y, k_y, G_y, m_1) \times L(\alpha_i, \beta_q, d_z, \tau_z, B_z, k_z, G_z, n_1), & \end{aligned} \quad (18)$$

де

$$\mathbf{P} = \frac{\alpha_i \mathbf{d} + \beta_q (\mathbf{B} + \boldsymbol{\tau})}{\alpha_i + \beta_q}, \quad (18a)$$

$$\begin{aligned} L(\alpha_i, \beta_q, d_x, \tau_x, B_x, k_x, G_x, l_1) = & \sum_{r_1=0}^{l_1} (i)^{r_1} \binom{l_1}{r_1} (P_x - d_x)^{l_1 - r_1} \left( \frac{1}{\sqrt{\alpha_i + \beta_q}} \right)^{r_1} \times \\ H_{r_1} \left( \frac{\kappa_x + G_x}{\sqrt{\alpha_i + \beta_q}} \right) & \end{aligned} \quad (18b)$$

Плоскохвильовий блок системи рівнянь (5) тривіальний, і ми не наводимо його формулу для матриць перекривання і гамільтоніана.

Зауважимо, що алгоритми (17) і (18) для матричних елементів потенціальної енергії є швидкими порівняно з тими, які виникають після підстановки у (17) ряду Фур'є

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} (V_{Si}(\mathbf{G}) + e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} V_{Ge}(\mathbf{G})) \exp(i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}). \quad (19)$$

Використання ряду (19) приводить до того, що у матричних елементах типу (17) і (18) для станів Si і Ge  $1s$   $t=\{0,0,0\}$  підсумовування за векторами  $\mathbf{G}$  збіжне при включенні  $\sim 10^6$  доданків, а для інших станів число  $\mathbf{G}$  становить від  $1 \cdot 10^5$  до  $4 \cdot 10^5$ .

**3. Обговорення результатів.** Ми розв'язали задачу про електронний енергетичний спектра кристалів Si, Ge і твердих розчинів  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ . Базис розкладу хвильової функції кристала складався із станів серцевини Si та Ge і плоских хвиль. Підсумовування за векторами  $\mathbf{A}$  і  $\mathbf{B}$  у формулах (17) і (18) проводилось до збіжності у кількох перших координаційних сферах. Це наочно підтвердило перевагу зображення потенціалу кристала у прямому просторі (16) порівняно з його розкладом у ряд Фур'є (19).

Результати розрахунків наведені у табл. 1–3 та показані на рис. 1–3.

Таблиця 1

**Значення зонних енергій кремнію, розраховані за допомогою псевдопотенціалу PP [16], зберігаючого норму псевдопотенціалу на плоских хвилях PW та локалізованих орбіталах LO [17], з поправкою на самодію SIC-LDA [18], з оптимізованим ефективним потенціалом KLI [19], у змішаному базисі MB, багаточастинковий розрахунок з модельною діелектричною матрицею [4] та експерименту [18]**

	PP	PW	LO	SIC-LDA	KLI	MB	QPM	Експ.
$\Gamma_{1v}$	-12,64	-11,95	-11,72	-11,89	-11,88	-11,70	-12,30	-12,5
$\Gamma_{25v}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{15c}$	3,32	2,54	2,64	2,56	2,86	2,88	3,43	3,05
$\Gamma_{2c}$	4,15	3,39	3,51	3,41	3,88	3,77	4,23	4,1
$X_{1v}$	-8,38	-7,80	-7,66	-7,76	-7,70	-7,59	-8,15	-
$X_{4v}$	-3,08	-2,92	-2,74	-2,81	-2,80	-2,71	-3,02	-2,9
$X_{1c}$	1,12	0,62	0,83	0,54	0,96	1,09	1,47	1,25
$X_{4c}$	12,18	9,99	10,32	10,18	-	10,39	-	-
$L_{2v}$	-10,3	-9,57	-9,43	-9,56	-9,52	-9,39	-9,98	-9,3
$L_{1v}$	-7,38	-7,01	-6,83	-6,96	-6,87	-6,73	-7,28	-6,7
$L_{3v}$	-1,31	-1,23	-1,13	-1,16	-1,16	-1,13	-1,28	-1,2
$L_{1c}$	2,03	1,52	1,64	1,48	1,88	1,88	2,36	1,65
$L_{3c}$	3,86	3,37	3,42	3,26	3,60	3,68	4,30	4,15
$L_{2c}$	8,67	-	-	7,64	-	8,09	-	-

З цієї таблиці видно, що значення зонних енергій Si у стані  $\Gamma_{15c}$  отримані різними методами, знаходяться у проміжку від 2,54 еВ до 3,43 еВ. Розраховане нами значення становить 2,88 еВ, а експериментальний результат дорівнює 3,05 еВ. У стані  $X_{1c}$  власні значення енергії електронів, знайдені у різних підходах, знаходяться в діапазоні від 0,54 еВ до 1,47 еВ. У змішаному базисі ми отримали 1,09 еВ, а дослідне значення становить 1,25 еВ. Значення зонних енергій у стані  $L_{1c}$  лежать у проміжку від 1,48 еВ до 2,36 еВ. Наш результат становить 1,88 еВ, вимірне значення дорівнює 1,65 еВ.

**Значення зонних енергій германію, розраховані за допомогою псевдопотенціалу PP [16], зберігаючого норму псевдопотенціалу на плоских хвилях PW та локалізованих орбіталях LO [21], з поправкою на самодію SIC-LDA [18], з екранованим обміном sX-LDA [22], псевдопотенціалу з розрахованим параметром ґратки LDA [23], за допомогою змішаного базису MB та експерименту [18]**

	PP	PW	LO	SIC-LDA	SX-LDA	LDA	MB	Експ.
$\Gamma_{1v}$	-12,63	-12,70	-12,79	-12,76	-13,41	-13,04	-12,44	-13,0
$\Gamma_{25v}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{15c}$	1,00	0,09	-0,11	0,12	0,28	0,46	1,00	0,9
$\Gamma_{2c}$	3,24	2,57	2,50	2,31			2,77	3,0
				2,56				3,2
$X_{1v}$	-8,63	-8,84	-8,97	-8,93		-9,01	-8,51	-9,4
$X_{4v}$	-3,25	-3,05	-3,03	-3,20		-3,19	-3,02	-3,25
$X_{1c}$	1,21	0,70	1,01	0,53	1,45	0,66	1,08	1,2
$X_{4c}$	11,64	9,46	9,49	9,53			9,80	-
$L_{2v}$	-10,38	-10,62	-10,73	-10,70		-10,85	-10,30	-10,7
$L_{1v}$	-7,59	-7,56	-7,62	-7,70		-7,77	-7,32	-7,8
$L_{3v}$	-1,47	-1,38	-1,40	-1,41		-1,44	-1,38	-1,5
$L_{1c}$	0,81	0,19	0,24	0,10	0,66	0,32	0,77	0,74
$L_{3c}$	4,27	3,74	3,77	3,70			3,96	4,3

Ця таблиця ілюструє велику дисперсію результатів, отриманих в рамках різних методів. Зокрема для енергії електрона в стані  $\Gamma_{15c}$  маємо інтервал від 0,11 до 1,00 еВ. Наш результат становить 1,00 еВ, а експеримент дає 0,9 еВ. У стані  $X_{1c}$  діапазон значень простягається від 0,53 до 1,21 еВ. У змішаному базисі ми отримали 1,08 еВ, що добре корелює з експериментальним значенням 1,2 еВ. Для енергій у стані  $L_{1c}$  інтервал значень лежить у межах від 0,10 до 0,81 еВ. Наш результат становить 0,77 еВ, експериментальне значення дорівнює 0,74 В.

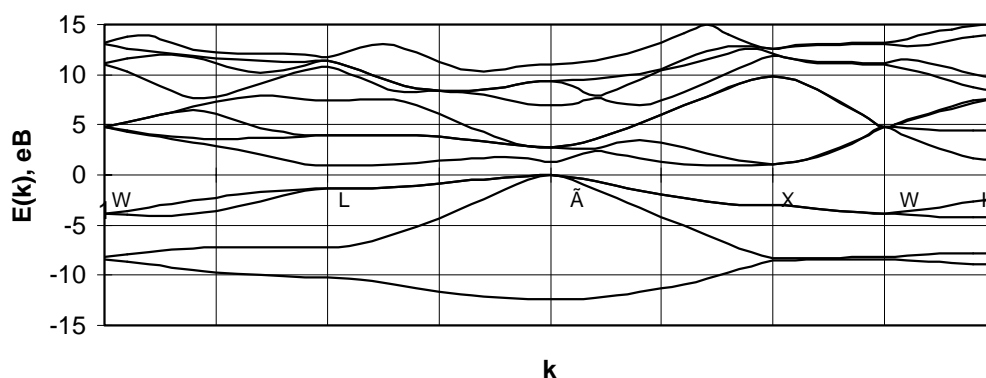


Рис. 1. Енергетичні зони  $Si_{0,125}Ge_{0,875}$

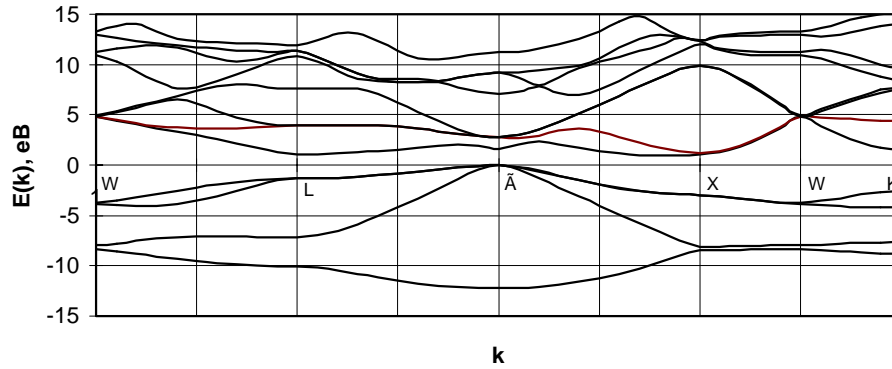


Рис. 2. Енергетичні зони  $Si_{0,25}Ge_{0,75}$

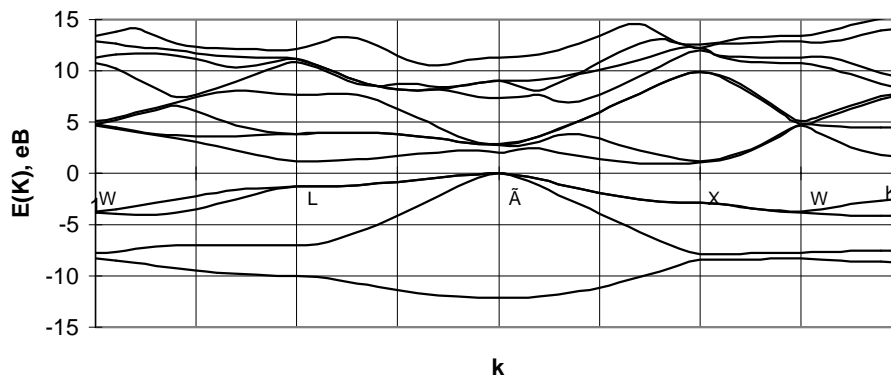


Рис. 32. Енергетичні зони  $Si_{0,375}Ge_{0,625}$

Показані на рис. 1–3 зонні діаграми твердих розчинів  $Si_xGe_{1-x}$  показують плавну зміну зонних енергій зі зміною концентрації  $x$ . Наприклад, дно валентної зони піднімається на 0,2 еВ за зміни  $x$  від 0,125 до 0,375. Дно зони провідності змінює своє положення на 0,65 еВ. Таке трансформування енергетичних зон можна пояснити різницею атомних потенціалів Si та Ge. Важливим є те, що метод змішаного базису дає змогу проводити дослідження енергетичних зон твердих розчинів без залучення експериментальних даних про електронну будову складових атомів.

Таблиця 3

**Значення зонних енергій  $Si_xGe_{1-x}$ , розраховані у змішаному базисі МВ для такого складу: А- $Si_{125}Ge_{875}$ , В- $Si_{25}Ge_{75}$ , С- $Si_{375}Ge_{625}$ , D- $Si_{05}Ge_{05}$**

	A	B	C	D
$\Gamma_{1v}$	-12,35	-12,26	-12,16	-12,10
$\Gamma_{25v}$	0	0	0	0
$\Gamma_{15c}$	1,32	1,64	1,97	2,33
$\Gamma_{2c}$	2,78	2,80	2,82	2,82
$X_{1v}$	-8,49	-8,46	-8,43	-8,40
$X_{4v}$	-8,30	-8,10	-7,90	-7,74
$X_{1c}$	-3,00	-2,96	-2,92	-2,88
$X_{4c}$	1,08	1,08	1,06	1,02
$L_{2v}$	-10,20	-10,09	-9,98	-9,90
$L_{1v}$	-7,24	-7,15	-7,06	-7,00
$L_{3v}$	-1,37	-1,34	-1,30	-1,27
$L_{1c}$	0,91	1,06	1,20	1,34
$L_{3c}$	3,94	3,91	3,88	3,82
$L_{2c}$	7,45	7,55	7,65	7,72



Табл. 3 містить кількісні дані про зміни зонних енергій у твердому розчині  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  залежно від концентрації Si. Особливо цікавим є результат, отриманий у методі змішаного базису для  $x=0,25$ . Зонні енергії у станах  $X_{4c}$  та  $L_{1c}$  становлять відповідно 1,08 та 1,06 еВ. Це означає, що в околі цієї концентрації можна реалізувати багатодолинний напівпровідник, властивості якого можуть бути досить відмінними від тих, що спостерігаються у чистих Si та Ge.

Результати розрахунку електронного енергетичного спектра кристалів Si та Ge подані у табл. 1 і 2, відповідно. Отримані нами дані (МВ) краще зіставляються з експериментом та результатами, розрахованими за допомогою квазічастинкового рівняння (QP), ніж знайдені за методом атомних апріорних псевдопотенціалів (NCP). Квазічастинковий метод (QP) надто дорогий щодо реалізації, оскільки вимагає: 1) розрахунку зонних енергій і хвильових функцій у наближенні ФЛГ; 2) розрахунку на їхній основі діелектричної матриці; 3) розв'язання квазічастинкового рівняння у першому порядку теорії збурень (так зване GW-наближення). Методом QP рівноважні властивості кристалів ще не розраховані.

**Висновки.** Електронний енергетичний спектр Si, Ge і твердих розчинів  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  розрахований у наближенні ФЛГ за допомогою змішаного базису одночастинкових станів з блохівських функцій серцевин атомів і плоских хвиль. Ми не застосовували наближення віртуального кристала (VCA) у розрахунку енергетичних зон  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ . Результати розрахунку є значно кращими від отриманих за допомогою атомних апріорних псевдопотенціалів. Це означає, що врахування остовно-валентних кореляцій дає змогу навіть у наближенні ФЛГ отримувати добрі електронні енергетичні спектри напівпровідників і діелектриків.

Метод змішаного базису без включення емпіричних чи експериментальних даних є чутливим до зміни концентрації компонентів. Виявлений за його допомогою перехід до багатодолинного напівпровідника у твердому розчині  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  вказує на прогностичну спроможність його щодо вивчення нових матеріалів.

1. Aoki N., Nara K., Ochiai Y. // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2000. – 218. – P. 5–9.
2. Байцар P.I., Варшава С.С., Островський І.П. // *Електроніка*, 1999. – №382. – С. 3–7.
3. G. Boehm and K. Unger // *Phys. Stat. Sol. (b)* 1999. – 216. – P. 961–973.
4. Zhu X., Louie S.G. // *Phys. Rev. B.*, 1991. – 43, №17. – P. 14142–14156.
5. Сиротюк С.В. // *Електроніка*, 1998. – №357. – С.74–76.
6. Сиротюк С.В., Кинаш Ю.Є., Краєвський С.Н. // *Електроніка*, 1999. – №382. – С.74–78.
7. Сиротюк С.В., Кинаш Ю.Є., Краєвський С.Н. // *Електроніка*, 2000. – №397. – С.126–130.
8. Huzinaga S., Klobukowski M. // *J. Mol. Structures*, 1988. – 167. – P.1–210.
9. Tyler J.M., Norwood T.E., Fry J.L. // *Phys. Rev.*, 1970. – №1. – P.2 97–304.
10. Lafon E.E. // *J.Comput. Phys.* 1989. – 83. –P. 185–200.
11. Syrotyuk S.V., Kynash Yu.E., Sobchuk I.S. // *Phys.Stat.Sol.(b)* 1997. – 200. №1.–P.129–136.
12. Гурский З.А., Сиротюк С.В. *Препринт №84-71Р, Инст. теор. физики., К.* 1984.–21с.
13. Буджак Я.С., Сиротюк С.В., Собчук І.С. // *УФЖ*. 1996. – 41, №2. – С. 208–211. .
14. Clementi E., Roetti C. // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1974. – 14. – P. 177–478. .
15. Bachelet G.B., Hamann D.R., Schluter M. // *Phys. Rev. B.*, 1982. – 26, – №8. – P.4199–4228.
16. Chelikowsky J.R., Wagener T.J., Weaver J.H., Jin A. // *Phys. Rev. B.*, 1989. – 40, – №14. – P. 9644–9651.
17. Bachelet G.B., Greenside H.S., Baraff G.A., Schluter M. // *Phys.Rev.B.*1981. – 24, – №8. – P. 4745–4752.
18. Rieger M. M., Vogl P. // *Phys. Rev. B.*, 1995. – 52, №23. – P. 16567–16574.
19. Bylander D.M., Kleinman L. // *Phys. Rev. B.*, 1995. – 52, №20. – P. 14566–14570.
20. Godby R.W., Schluter M., Sham L.J. // *Phys. Rev. B.*, 1988. – 37, №17. – P. 10159–10175.
21. Holland B., Greenside H.S., Schluter M. // *Phys. Stat. Sol.(b)*, 1984. – 126, – P. 511–515.
22. Seidl A.,Gorling A.,Vogl P., Majewski J.A. // *Phys. Rev. B.*, 1996. – 53, №7. – P. 3764–3774.
23. Fiorentini V., Baldereschi A. // *Phys. Rev. B.*, 1996. – 46, №4. – P. 2086–2091.